

EUROPEAN PATENT OFFICE**Patent Abstracts of Japan**

PUBLICATION NUMBER : 04329808
PUBLICATION DATE : 18-11-92

APPLICATION DATE : 30-04-91
APPLICATION NUMBER : 03128473.

APPLICANT : SHOWA KIYABOTSUTO SUUPAA METAL KK;

INVENTOR : FUNAKI KENICHI;

INT.CL. : B22F 9/24 H01G 9/05

TITLE : PRODUCTION OF TANTALUM POWDER

ABSTRACT : PURPOSE: To produce the powder having the advantages possessed by respective reaction methods in combination by adopting a backward rotation method reaction as a part of forward rotation method reactions.

CONSTITUTION: The stage (forward rotation method) which charges sodium after charging of potassium fluorotantalate and the stage (backward rotation method) which charges the potassium fluorotantalate after charging of the sodium are used in combination. The reactions may be started from either method and the number of division times is preferably 5 to 30 times. The ratio of the potassium fluorotantalate to be charged by the backward rotation method is preferably confined to 10 to 50% of the total amt. of the potassium fluorotantalate. The tantalum powder obtainable by this method has a low leak current and good thermal shrinkage.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-329808

(43)公開日 平成4年(1992)11月18日

(51)Int.Cl³B 22 F 9/24
H 01 G 9/05

識別記号

D 9157-4E
K 7924-5E

P 1

技術表示箇所

(21)出願番号

特願平3-128473

(22)出願日

平成3年(1991)4月30日

審査請求 未請求 請求項の数4(全4頁)

(71)出願人

昭和キヤボットスーパーメタル株式会社
東京都港区芝公園1丁目7番24号

(72)発明者

野口 佳和
福島県河沼郡河東町大字東長原字長谷地
111番地 昭和キヤボットスーパーメタル

(73)発明者

株式会社東長原工場内
船木 健一
福島県河沼郡河東町大字東長原字長谷地
111番地 昭和キヤボットスーパーメタル

(74)代理人

株式会社東長原工場内
弁理士 矢口 平

(54)【発明の名称】 タンタル粉末の製造方法

(57)【要約】

【目的】 カリウム含有量が少なく、熱収縮性の小さい電解コンデンサー用として使われるタンタル粉末を得る。
 【効果】 フッ化タンタル酸カリウムをナトリウムで還元する方法において、フッ化タンタル酸カリウムとナトリウムの添加を分割しておこない、かつ添加順序を規定する。

(2)

特開平4-329808

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ化タンタル酸カリウムとナトリウムを分割して反応容器内に投入して還元しタンタル粉末を製造する方法において、フッ化タンタル酸カリウムを投入したのちナトリウムを投入する工程（以下正転法と略す）と、ナトリウムを投入したのちフッ化タンタル酸カリウムを投入する工程（以下逆転法と略す）を併用することを特徴とするタンタル粉末の製造方法。

【請求項2】 正転法を先行して用いることを特徴とする請求項第1項記載のタンタル粉末の製造方法。

【請求項3】 逆転法を先行して用いることを特徴とする請求項第1項記載のタンタル粉末の製造方法。

【請求項4】 ナトリウムを投入したのちに投入するフッ化タンタル酸カリウムの量が、全投入フッ化タンタル酸カリウムの10%以上50%以下であることを特徴とする請求項第1項ないし請求項第3項記載のタンタル粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はタンタル粉に係わり、特に電解コンデンサー材料として有用なタンタル粉末の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 周知のように、金属タンタルは、主としてそのフッ化カリウム塩K_xTaF_yのNa還元によって製造され、得られたスポンジ状タンタルは、いくつかの化学処理および熱処理を経て精製される。この金属タンタルの生たる用途は、電解コンデンサー原料である。この電解コンデンサー用タンタル粉末の特性として、特に低い漏れ電流係数が認められており、この低漏れ電流係数の電解コンデンサー用タンタル粉末を得るために、生成タンタル粉末は適当な物理的形状と粒径を持ち、かつ高純度であることが要求される。

【0003】 最近、電解コンデンサーにおいては、より一層の高容量化が指向され、それに伴って、原料である金属タンタル粉末粒子も微細化、高純度化が求められている。タンタルコンデンサーはタンタル粉末を圧縮してペレット状に成形し、このペレットを高温焼結して多孔質体とし、次いで適当な電解液中で陽極酸化処理を施し、誘電酸化物フィルムを形成することにより製造する。したがって、タンタル粉末に要求される特性は、粒径や純度ばかりではなく流動性、収縮性、焼結性、ペレット密度等の諸特性におよんできた。フッ化タンタル酸カリウム（K_xTaF_y）のナトリウム還元は、反応容器にあらかじめ準備した溶融塩に、原料であるK_xTaF_yと還元剤であるナトリウム（Na）を加えることにより行われる。この際還元反応が急速に進行し、反応熱により浴温が1,000°C以上になると生成したタンタル粉末は粗粒となり、高性能コンデンサー用としては不適当なものとなり、かつ溶融ナトリウムとK_xTaF_yと

を均一に接触させることが困難となる。このためK_xTaF_yとNaを分割して交互に加え、かつ反応を促進させるため浴を搅拌する方法がとられる。

【0004】 フッ化タンタル酸カリウムとナトリウムを分割して反応容器内に投入するタンタル粉末製造方法（特開昭62-278210）が知られている。分割法にはフッ化タンタル酸カリウムを投入した後ナトリウムを投入する方法（以下正転法と略す）と、ナトリウムを添加した後フッ化タンタル酸カリウムを投入する方法（以下逆転法と略す）がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従来技術は以下の欠点を持っている。①全反応を正転法で行う方法においては、粉末をペレットにして焼結したときの収率が大きくなり、その後の耐酸マングンの合成分不良、ひいてはコンデンサーの電気特性不良を招く。②全反応を逆転法で行う方法においては、製造された粉末のカリウム濃度が高くなり、その粉末を使用して製造されたコンデンサーの電気特性、特に漏れ電流が大きくなる。

【0006】

【課題を解決するための手段】 従来技術は、前述した欠点とは別に以下の長所を持っていることが判った。①全反応を正転法で行う方法においては、製造された粉末のカリウム濃度が佳くなり、その粉末を使用して製造されたコンデンサーの電気特性、特に漏れ電流が小さくなる。②全反応を逆転法で行う方法においては、粉末をペレットにして焼結したときの収率が小さくなる。これらそれぞれの反応方法が持っている長所を合せ持った粉を得るために、正転法反応のうち一部の反応を逆転法反応にすればよいことが判明した。本発明は、前述した従来技術（特開昭62-278210）において、さわだつて良好な特性を示す範囲があることを見出したものである。

【0007】 反応に当たって、1回当たりに投入するフッ化タンタル酸カリウムとナトリウムの量はほぼ化学量論に見合う量で良いが、フッ化タンタル酸カリウムをやや過剰に加え、還元剤たるナトリウムが消費されるまで十分搅拌して反応させるのが良い。また、分割回数は反応装置の規模にもよるが5回から30回程度に分割するのが良く、還元反応の過程で原料投入順序を正転法から逆転法（または逆転法から正転法）に転換し、その後も分割投入を繰り返して反応を継続させる。反応は、正転法からスタートしても逆転法からスタートしても良いし、転換は1回にかぎらず複数回転換しても良い。

【0008】 この際、逆転法で投入するフッ化タンタル酸カリウムの割合は全フッ化タンタル酸カリウム量の10%以上50%以下とするのが良い。10%未満では本発明の効果が発現せず、得られたタンタル粉末の収率性が改善されない。一方、50%より多い場合は、カリウム濃度が高くなり、漏れ電流が大きくなるからである。

(3)

特開平4-329808

3

【0009】一般に最終製品のカリウム濃度に関しては15ppmを超えるとコンデンサーにした時の電気特性、特に漏れ電流に悪影響を及ぼすことが知られているため、カリウム濃度は15ppm以下である必要がある。また、ペレットの収縮率は焼結前ペレット密度(以下GDと略す)と焼結後ペレット密度(以下SDと略す)を用いて次式から計算される。

$$\text{収縮率} = (\text{SD} - \text{GD}) / \text{GD} \times 100 \text{ (%)}$$

収縮率が大きいほどその後の腐食マングンの合巻不良、ひいてはコンデンサーの電気特性不良を招き、収縮率が小さすぎると焼結後のペレット強度が不十分となってペレットが壊れる原因となる。一般的には、DGが4.5g/cc、焼結温度が1450°Cの場合、収縮率は15~25%の範囲に入ることが望ましい。

【0010】逆転法のもの逆転法を採用した場合の、逆転法で添加するナトリウムの割合と、カリウム濃度および収縮率の関係を図1、図2に示す。ただし、収縮率はGD4.5のペレットを1450°Cで焼結した場合の値である。図より逆転法で添加するナトリウムの割合は全使用ナトリウムのうち10~50%の範囲にすれば、ナトリウム含有量が少なくしかも収縮率の小さい焼結体が得ることがわかる。

【0011】

【作用】逆転法反応においては、原料であるフッ化タンタル酸カリウムの一部が溶解する前にナトリウムと反応するため、扁平状の粉が正転法に比べて生成しやすくなり熱処理での収縮が小さくなる。その半面、溶解する前のフッ化タンタル酸カリウムとナトリウムが反応するということは非常に低温の反応となるため、カリウム濃度が高くなる。

【0012】

【実験例】実験例1

フッ化カリウム5000部(重量部を表す、以下同様とする。)と塩化カリウム5000部を反応容器に入れた後、容器内をアルゴンガスでバージしながら850°Cまで昇温した。850°Cに達したら攪拌機をスタートした。次いでフッ化タンタル酸カリウム500部を投入し、2分後にナトリウム150部を投入した。温度が850°Cになったら再び上記操作を繰り返した。この操作を9回繰り返す。その後、温度が850°Cになったらナトリウム150部を投入し、2分後にフッ化タンタル酸カリウム500部を投入した。この原料投入の操作を9回繰り返した。

【0013】冷却後、反応生成物を容器から取り出し、

水洗、酸洗、真空熱処理・脱酸素の各工程を経て、コンデンサー製作用のサンプルとした。

【0014】実験例2 フッ化カリウム5000部と塩化カリウム5000部を反応容器内に入れた後、容器内をアルゴンガスでバージしながら850°Cまで昇温した。850°Cに達したら攪拌機をスタートした。次いでフッ化タンタル酸カリウム500部を投入し、2分後にナトリウム150部を投入した。温度が850°Cになったら再び上記操作を繰り返す。この操作を6回繰り返した。

【0015】温度が850°Cになったらナトリウム150部を投入し、2分後にフッ化タンタル酸カリウム500部を投入した。上記の操作をもう一度繰り返す。温度が850°Cになったらフッ化タンタル酸カリウム500部を投入し、2分後にナトリウム150部を投入した。この原料投入の操作を10回繰り返した。

【0016】冷却後、反応生成物を容器から取り出し、水洗、酸洗、真空熱処理・脱酸素の各工程を経て、コンデンサー製作用のサンプルとした。

【0017】比較例1

20 フッ化カリウム5000部と塩化カリウム5000部を反応容器内に入れた後、容器内をアルゴンガスでバージしながら850°Cまで昇温した。850°Cに達したら攪拌機をスタートした。次いでフッ化タンタル酸カリウム500部を投入し、2分後にナトリウム150部を投入した。温度が850°Cになったら再び上記操作を行う。この操作を19回繰り返す。冷却後、反応生成物を容器から取り出し、水洗、酸洗、真空熱処理・脱酸素の各工程を経て、コンデンサー製作用のサンプルとした。

【0018】比較例2

30 フッ化カリウム5000部と塩化カリウム5000部を反応容器内に入れた後、容器内をアルゴンガスでバージしながら850°Cまで昇温した。850°Cに達したら攪拌機をスタートした。次いでナトリウム150部を投入し、2分後にフッ化タンタル酸カリウム500部を投入した。温度が850°Cになったら、再び上記操作を行う。この操作を19回繰り返した。冷却後、反応生成物を容器から取り出し、水洗、酸洗、真空熱処理・脱酸素の各工程を経て、コンデンサー製作用のサンプルとした。

40 【0019】実験例1、2および比較例1、2のカリウム濃度、焼結後のペレット密度(SD)およびGD4.5、焼結温度1450°Cの場合の収縮率を表1に示す。

【0020】

【表1】

(4)

特開平4-329808

5

6

	カリウム(ppm)	SD	収縮率(%)
実施例 1	14	5.3	17.8
実施例 2	12	5.4	20.0
比較例 1	12	5.7	26.7
比較例 1	30	5.0	11.1

【0021】表1より本発明のタンタル粉末を使用した場合はカリウム含有率が低くても焼結体の密度が高く、しかも収縮率の小さな焼結体が得られることがわかる。

(0023)

【発明の効果】本発明で得られたタンタル粉末は、低緻密化かつ良好な熱収縮を持った粉末で、コンデンサー

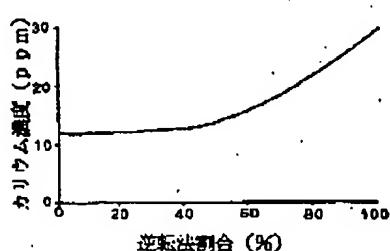
用として好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】逆転法で添加するナトリウムの割合とカリウム濃度との関係を示す図である。

【図2】逆転法で添加するナトリウムの割合とペレットの収縮率との関係を示す図である。

【図1】



【図2】

